

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2006

FILIÈRE **PC**

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **n'est pas** autorisée.
L'épreuve comporte deux problèmes indépendants.

Premier problème

Étude d'un polymère fluoré

Données :

Numéros atomiques :	F : Z = 9 ; C : Z = 6.
Électronégativités dans l'échelle de Pauling :	F : 3,98 ; O : 3,44 ; C : 2,54 ; H : 2,20.
Masse atomique :	F : 19 g·mol ⁻¹ .
Rayons de Van der Waals :	F : 135 pm, H : 120 pm, CH ₃ : 200 pm.
Distances interatomiques :	C-C : 154 pm, C-H : 110 pm.

$$\cos(35,26^\circ) = 0,81 \quad ; \quad \cos(38,94^\circ) = 0,77 \quad ; \quad \cos(109,47^\circ) = -0,33 .$$

Depuis la découverte du polytétrafluoroéthylène (PTFE) par Roy J. Plunkett en 1938, les polymères fluorés ont fait preuve d'une facilité d'adaptation qu'aucun autre matériau n'a pu égaler. Leurs propriétés antiadhésives, ainsi que leurs inerties thermique et chimique ont fait le succès du PTFE, commercialisé sous la marque Teflon[®] et celui d'autres copolymères.

Nous proposons d'examiner quelques propriétés structurales et thermodynamiques du PTFE, puis sa synthèse et enfin un procédé de préparation des polymères fluorés grâce à une réaction de télomérisation, décrite par la suite, et dont l'étude sera abordée à l'aide de deux mécanismes réactionnels, l'un par initiation radicalaire, l'autre par catalyse d'oxydoréduction.

I. Propriétés structurales et thermodynamiques du PTFE

Nous comparons tout d'abord les propriétés de quelques hydrocarbures et fluorocarbures.

1. Considérons les quatre conformations (I à IV) du butane représentées en projection de Newman.

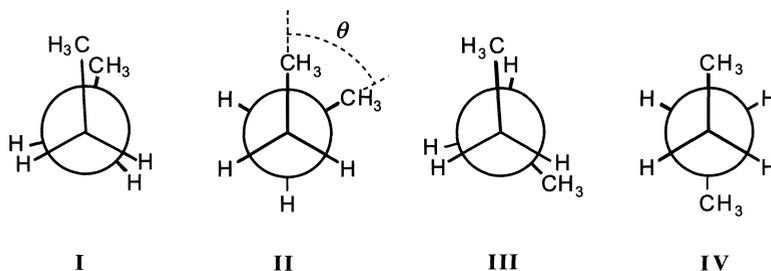


Figure 1

dont les noms et les énergies relatives sont données dans le tableau 1 :

θ (deg)	0	60	120	180
Conformation	I	II	III	IV
Nom	<i>synpériplanaire</i>	<i>synclinale</i>	<i>anticlinale</i>	<i>antipériplanaire</i>
Énergie (kJ·mol ⁻¹)	18,8	3,8	15,9	0

Tableau 1

1. a) Tracer la courbe donnant l'énergie potentielle de la molécule en fonction de l'angle dièdre θ , défini sur la figure ci-dessus.

1. b) Calculer la distance au plus près entre les atomes d'hydrogène terminaux du *n*-butane en conformation éclipsée ; comparer avec les rayons de Van der Waals. Conclure.

2. On considère les conformations correspondantes du perfluorobutane (C₄F₁₀) :

θ (deg)	0	55	120	167	180
Conformation	I	II	III	IVbis	IV
Nom	<i>synpériplanaire</i>	<i>synclinale</i>	<i>anticlinale</i>	<i>trans(-)</i>	<i>antipériplanaire</i>
Énergie (kJ·mol ⁻¹)	34,5	4,5	9,8	0	0,6

Tableau 2

2. a) Comparer la différence de stabilité de la conformation I dans le butane et le perfluorobutane.

2. b) Comment justifier que la conformation *trans(-)*, présentant une rotation de -13° par rapport à la conformation *antipériplanaire*, soit la plus stable des conformations du perfluorobutane.

3. L'étude des conformations du butane et du perfluorobutane peut servir de modèle pour l'étude des conformations du polyéthylène ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$)_n noté PE et du PTFE ($\text{CF}_2\text{-CF}_2$)_n. Tandis que la chaîne du PE étiré adopte une conformation *zigzag plane*, la chaîne de PTFE prend une conformation hélicoïdale représentée sur la figure 2, cette conformation entraîne une rigidification considérable de la chaîne, aussi bien à l'état cristallin qu'à l'état liquide. La chaîne de PTFE ressemble à une barre cylindrique et rigide avec une surface lisse.

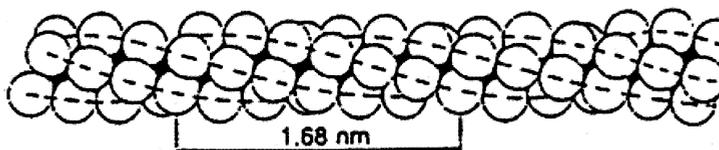


Figure 2 - Structure du PTFE

3.a) Justifier la structure plane du PE et la structure hélicoïdale du PTFE à l'aide des données des tableaux 1 et 2.

3.b) Calculer le nombre d'unités CF_2 présents dans le segment d'hélice définissant le motif de la structure hélicoïdale du PTFE.

3.c) Retrouver simplement un ordre de grandeur du pas de l'hélice indiqué sur la figure 2 en le calculant sur la conformation *zigzag plane*.

3.d) Pourquoi la chaîne de PTFE présente-t-elle des conformères *trans(-)* et *trans(+)*? Donner un ordre de grandeur par pas d'hélice de la barrière énergétique qui les sépare.

4. Le PTFE présente un diagramme de phases assez complexe pour un polymère, puisque quatre formes allotropiques différentes ont pu être décelées en fonction de la température et de la pression (figure 3).

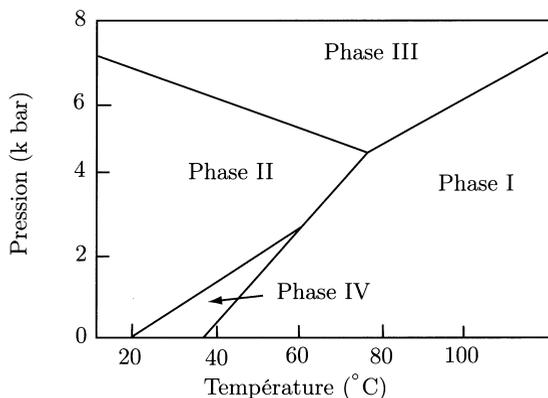


Figure 3 - Diagramme de phases du PTFE

4. a) Que représentent les frontières $p = f(T)$ des différents domaines ?

4. b) Donner l'expression de la chaleur latente de changement de phase en fonction des volumes molaires des deux phases et de la pente de la courbe $p = f(T)$ du changement d'état considéré.

4. c) Que signifie une pente positive ?

4. d) Quels sont les changements de phase du PTFE observables sous la pression de 1 bar ?

5. Dans un domaine cristallin de la phase II, on ne trouve que des hélices comportant uniquement soit des conformations *trans*(+), soit les conformations *trans*(-), dans la chaîne polymérique (voir structure de la figure 2). La masse volumique de la phase II vaut $2,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et celle de la phase IV $2,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La phase III ne comporte que des conformations *zigzag plane*.

5. a) À quel(s) phénomène(s) peut-on attribuer à l'échelle moléculaire les changements de phases $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ et $\text{IV} \rightarrow \text{I}$?

5. b) Pourquoi la phase III ne peut-elle être obtenue qu'à haute pression ?

5. c) Que se passe-t-il à la fusion du polymère ($T_f = 330^\circ\text{C}$) sachant que celle-ci s'accompagne d'une dilatation de 25 à 30% ?

6. Le PTFE est en fait un polymère semi-cristallin (63% de cristallinité) dont la température de transition vitreuse est de 120°C .

6. a) Qu'appelle-t-on polymère semi-cristallin ?

6. b) À quel phénomène peut-on attribuer cette transition vitreuse ?

6. c) Le PTFE est à la fois hydrophobe et lipophile. Justifier pourquoi.

II. Synthèse du polytétrafluoroéthylène

Le réactif initial, le trichlorométhane, est traité par le fluorure d'hydrogène en présence d'un acide de Lewis, le pentafluorure d'antimoine, on obtient ainsi le chlorodifluorométhane.

La transformation du chlorodifluorométhane en tétrafluoroéthène se produit en phase vapeur vers 700°C en présence de platine comme catalyseur.

1. Écrire l'équation bilan de la transformation.

2. La polymérisation du tétrafluoroéthylène en PTFE s'effectue grâce à un mécanisme de polymérisation radicalaire. Préciser les différentes étapes de ce mécanisme réactionnel en donnant un exemple d'initiateur de radicaux.

III. Préparation de polymères fluorés par télomérisation

La réaction de télomérisation est un mode particulier de polymérisation dans laquelle un télomère (X-Y) réagit avec quelques molécules d'un monomère $R_2C=CR_2$ pour donner un polymère du type $X-(CR_2-CR_2)_n-Y$.

1. Écrire l'équation bilan dans le cas où le télomère est le 1,1,1,2-tétrafluoro-2-iodoéthane et le monomère est le tétrafluoroéthène.

Données :

Énergies de liaison en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: C-F : 546 ; C-H : 446 ; C-I : 213 ; C-C : 348.

2. Une étude expérimentale réalisée à 175°C fournit la répartition suivante en fraction molaire pour différents polymères de courte chaîne (oligomères) :

Pourcentages respectifs des polymères précédents : $X-(CF_2-CF_2)_n-Y$ suivant la valeur de n		
n = 1 : 70%	n = 2 : 20%	n = 3 : 10%

2.a) Définir et donner l'expression numérique de la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n du polymère obtenu.

2.b) Définir et donner l'expression numérique de la masse molaire moyenne en masse \bar{M}_w du polymère obtenu.

2.c) Déterminer la polymolécularité du polymère obtenu.

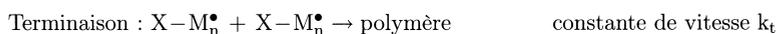
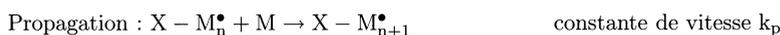
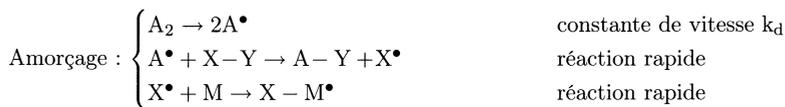
Données :

Masses molaires respectives approchées en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ des polymères selon la valeur de n :

$$n = 1 : M_1 \approx 400 ; n = 2 : M_2 \approx 500 ; n = 3 : M_3 \approx 600 .$$

IV. Étude cinétique de la réaction de télomérisation avec amorçage radicalaire

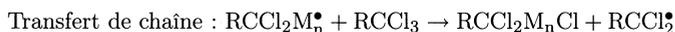
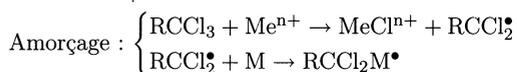
La polymérisation par amorçage radicalaire satisfait au mécanisme réactionnel simplifié suivant dans lequel A_2 est la molécule d'amorceur, X-Y le télomère et M le monomère éthylénique :



1. Donner l'expression de la vitesse d'amorçage.
2. Dans ce mécanisme, $X - M_n^\bullet$ représente n'importe quel radical carboné contenant le monomère. Donner alors l'expression de la vitesse de propagation.
3. Donner l'expression de la vitesse de la réaction de terminaison.
4. Dans l'hypothèse des chaînes longues, on peut estimer que la vitesse d'amorçage est égale au double de la vitesse de terminaison. Déterminer alors la concentration en centres actifs $[X - M_n^\bullet]$.
5. Le degré de polymérisation moyen \overline{DP}_n est défini comme le rapport de la vitesse de propagation à la somme des vitesses de disparition des centres actifs.
 - 5.a) Donner l'expression de \overline{DP}_n en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en espèces stables du milieu.
 - 5.b) Commenter l'influence de la concentration de l'amorceur et du monomère sur le \overline{DP}_n .

V. Étude mécanistique de la réaction de télomérisation avec catalyse d'oxydoréduction

De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt de l'utilisation de cations métalliques Me^{n+} dans les réactions de télomérisation. L'un des mécanismes proposés est le suivant :



1. Écrire le mécanisme dans le cas où le télogène est le tétrachlorométhane, le monomère éthylénique le chlorotrifluoroéthène et le cation l'ion Fe^{2+} .
2. Pourquoi s'agit-il d'une catalyse d'oxydoréduction ?

Fin du premier problème

Deuxième problème

Synthèse du clovène

Données en RMN du proton

CH ₃ -C- 0,9-1,1	CH ₃ -C=C- 1,6-2,0	CH ₃ -C-CO- 1,3-1,4	CH ₃ -O- 3,4-4,0	-CH ₂ -O- 3,6-4,4
-CH ₂ -CO- 2,2-2,8	-CH ₂ -C-CO- 1,7-2,1	-OC-CH ₂ -CO- 3,4-3,8	-CH=CH- (cycle) 5,2-6,0	HO-C=C- 10-12

Déplacements chimiques δ en ppm

Données de spectroscopie infrarouge (I.R.)

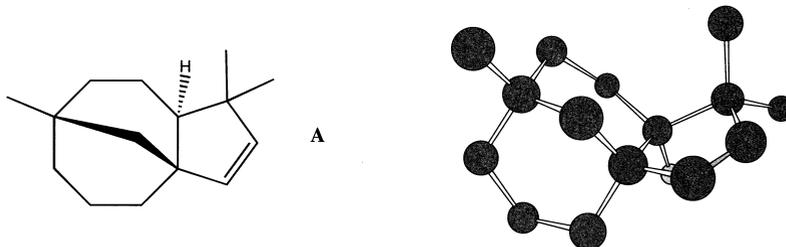
R-CHO	-C=C-CHO	R-CO-R'	-C=C-CO-R'
1720-1740	1680-1690	1705-1720	1665-1680

Nombres d'onde des bandes d'absorption du carbonyle en cm^{-1}
(R, R' groupes aliphatiques saturés)

-OH (alcool)
3650-3600 (libre)
3500-3250 (lié)

Nombres d'onde des bandes d'absorption du OH en cm^{-1}

Le clovène noté **A** est un sesquiterpène naturel de formule brute C₁₅H₂₄ présent dans de nombreuses huiles essentielles comme l'essence de vétiver utilisée en parfumerie. Sa structure tricyclique pontée (un pont CH₂), représentée ci-dessous en projection plane et dans l'espace, rend sa synthèse délicate et implique une approche particulière au cours de sa préparation.



1. Indiquer quels sont les atomes de carbone asymétriques du clovène **A**, puis représenter un diastéréoisomère possible de **A**.

2. Le réactif **B** utilisé comme produit de départ de cette synthèse est la cyclohexane-1,3-dione. Les déplacements chimiques des protons du spectre RMN, obtenus de manière expérimentale, d'une solution de **B** dans le chloroforme deutérié sont comparés ci-dessous avec ceux calculés, obtenus par simulation du spectre RMN de **B**.

	Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité des protons (nombres de protons obtenus par intégration)			
Spectre de la solution de B dans CDCl_3	2,01 multiplet (2H)	2,26-2,77 multiplet (4H)	5,5 singulet (1H)	11,25 singulet (1H)
Spectre de B simulé	1,85 quintuplet (2H)	2,45 triplet (4H)	3,61 singulet (2H)	- -

En outre, le spectre I.R. de la solution de **B** révèle deux bandes caractéristiques : une bande principale forte à 1586 cm^{-1} , et une bande très large entre 2200 et 3200 cm^{-1} centrée sur 2800 cm^{-1} .

2.a) Attribuer de façon claire les différents déplacements chimiques des protons du spectre simulé de **B**.

2.b) Quel phénomène chimique mettent en évidence les différences observées entre les deux spectres ? En déduire la structure de la forme prépondérante de **B** dans ces conditions, puis effectuer l'attribution correspondante pour les déplacements observés.

2.c) Expliquer la valeur particulièrement basse du nombre d'onde de la bande principale d'absorption en I.R. de **B**.

3. La dione **B** est mise en solution dans un mélange de toluène et d'éthanol (4/1 en volume) en présence d'une quantité catalytique d'acide *para*-toluènesulfonique. La solution obtenue est ensuite portée au reflux à l'aide d'un réfrigérant équipé d'un appareil de Dean-Stark. Cet appareil permet notamment l'élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation. Après extraction de la phase réactionnelle, traitement et distillation sous vide, on récupère un produit liquide **C** de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, avec un rendement de 75%. Le spectre RMN proton dans CDCl_3 (origine tétraméthylsilane, TMS) est représenté sur la figure 1.

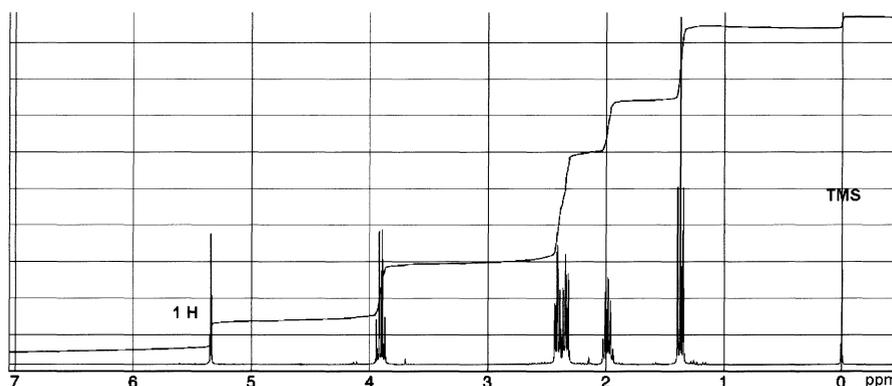


Figure 1 - Spectre RMN proton de **C** dans CDCl_3

3.a) Dans quel but utilise-t-on un Dean-Stark ?

3.b) À partir des données fournies, écrire l'équation-bilan de la réaction puis identifier le composé **C** formé.

3.c) Par analogie avec le mécanisme d'acétalisation en milieu acide, proposer un mécanisme justifiant la formation de **C**.

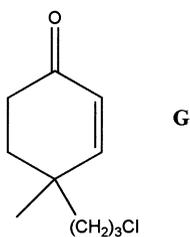
4. Le composé **C** est ensuite traité par un léger excès de diisopropylamidure de lithium (LDA) dans le THF à -78°C , avant qu'une solution d'iodure de méthyle CH_3I dans le THF n'y soit ajoutée lentement à la même température. Après réaction et traitement, on isole **D** auquel on ajoute dans les mêmes conditions, après un traitement préalable par le LDA, une solution de 1-bromo-3-chloropropane. Ceci conduit à **E** de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$.

4.a) Quels sont les atomes d'hydrogène de **C** qui possèdent un caractère acide ? Écrire les formules des énolates obtenus dans chaque cas par action du LDA. Quel est l'énolate le plus stable thermodynamiquement ? Justifier votre réponse.

4.b) Sachant qu'au cours du traitement de **C**, puis de **D**, par le LDA, les énolates, majoritairement formés cinétiquement, ne sont pas les plus stables thermodynamiquement, donner les mécanismes des réactions conduisant à l'obtention de **D** et **E**, en précisant leurs structures stériques.

4.c) Pourquoi n'obtient-on pas plutôt une cétone bromée au cours de la réaction donnant naissance à **E** ?

5. Par action de LiAlH_4 dans l'éther (éthoxyéthane) anhydre, **E** est transformé en **F** qui est isolé après neutralisation (solution aqueuse de chlorure d'ammonium). **F** est ensuite dissous dans l'éthanol en présence d'acide chlorhydrique aqueux, puis le mélange obtenu est agité à température ambiante, ce qui conduit finalement à **G**.

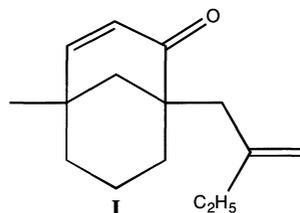


5.a) Pourquoi faut-il travailler en milieu anhydre pour préparer **F** ? Donnez la formule semi-développée de **F**.

5.b) Donnez un mécanisme succinct décrivant l'action de LiAlH_4 sur **E** par analogie avec celui de la réduction d'une cétone par NaBH_4 . Quel est le nombre d'équivalents théorique de LiAlH_4 que l'on doit utiliser par équivalent de **E** ?

5.c) Quel intermédiaire **F'** obtient-on par hydrolyse de **F**? Expliquer pourquoi **F'** se transforme facilement en **G** dans les conditions utilisées, en détaillant le mécanisme de la réaction.

6. **G** est alors soumis à l'action du LDA dans le THF à basse température puis mis en présence de 2-(bromométhyl)but-1-ène, ce qui permet d'obtenir **H**. Ce dernier composé est à son tour traité par un léger excès de LDA dans les mêmes conditions opératoires que ci-dessus. La température du mélange réactionnel est ensuite ramenée à la température ambiante et l'agitation est prolongée une journée. Après un traitement approprié, **I**, dont la structure est donnée ci-contre, est finalement isolé.



6.a) Donner la structure de **H**.

6.b) Détailler l'étape de formation de **I**.

6.c) Quel produit secondaire pourrait être formé lors de la synthèse de **H**?

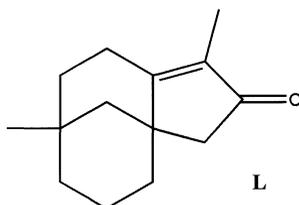
7. L'énone **I** est portée au reflux dans l'éthanol en présence d'une quantité équimolaire de tétracarboxylhydruferrate de potassium $K[HF_4(CO)_4]$. Ce réactif, source d'hydruure, réagit de manière analogue à celle d'un dialkylcuprate de lithium sur une énone. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé dans de l'eau glacée pour conduire à **J**. L'ozonolyse en milieu réducteur du composé **J** donne ensuite naissance à **K**, de formule brute $C_{14}H_{22}O_2$.

7.a) Donner la structure du produit **J** obtenu après hydrolyse.

7.b) Donner la formule de **K** résultant de la réaction d'ozonolyse de **J**, et indiquer quel réducteur il est possible d'utiliser. Quel autre produit organique est également formé au cours de cette étape?

7.c) Pourquoi ne peut-on pas effectuer directement une hydrogénation catalytique de **I** pour aboutir à **J**?

8. La formation du squelette carboné final du clovène est réalisée par chauffage du composé **K** dans le méthanol au reflux en présence de KOH. Le produit obtenu est **L** dont la structure est donnée ci-dessous :

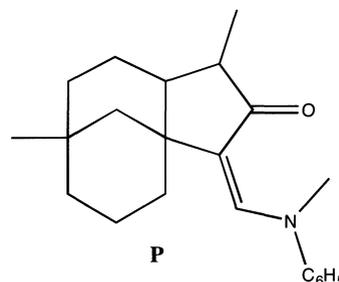


8.a) Quels sont les protons acides de **K**?

8.b) Proposer un mécanisme réactionnel permettant de passer de **K** à **L**. Comment s'appelle cette réaction ?

8.c) Écrire les formules des autres produits possibles lors de cette réaction.

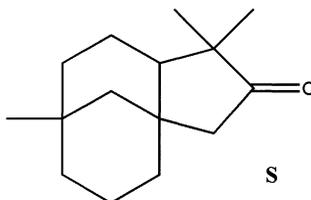
9. Le précurseur du clovène **L** est en fait réduit en alcool saturé **M** par un réactif que l'on ne précisera pas, puis traité par le réactif de Jones ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) pour donner **N**. Ce dernier possède notamment une bande d'absorption intense en I.R. à 1740 cm^{-1} . La méthylation de **N** ne conduisant qu'à un mélange inséparable de plusieurs composés, **N** est mis à réagir avec du méthanoate d'éthyle au reflux du toluène en présence de méthanoate de sodium. Le produit **O** ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$) formé dans ces conditions dont la bande principale observée en I.R. se situe à 1675 cm^{-1} , est traité par la *N*-méthylaniline $\text{CH}_3\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ dans le méthanol en présence d'acide *para*-toluènesulfonique. Le produit résultant **P** possède la formule semi-développée indiquée ci-contre.



9.a) Donner la structure de **N**.

9.b) Proposer un mécanisme pour expliquer successivement la formation de **O** et de l'énamine **P**. Préciser la structure de **O**.

10. La méthylation de **P** par de l'iodure de méthyle en milieu basique (NaNH_2) fournit **Q**. Puis la fonction énamine de **Q** est hydrolysée en présence d'un mélange 1 : 1 d'acide chlorhydrique 6 mol.L^{-1} et de méthanol à chaud. Le produit résultant **R** est traité par une solution aqueuse de potasse (KOH) pour donner **S** dont la structure est donnée ci-dessous.



S est ensuite réduit par LiAlH_4 dans l'éther anhydre pour donner **T**. Le traitement de **T** par ClCO_2Et dans la pyridine fournit alors **U**, de formule brute $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$, qui, par chauffage à 300°C , permet d'obtenir le clovène **A**.

10.a) Décrire schématiquement les transformations réalisées et donner les structures des intermédiaires successifs **R**, **T** et **U**.

10.b) Par analogie avec la décarboxylation des β -diacides généralement réalisée en fin de synthèse malonique, imaginer un mécanisme expliquant la formation du clovène **A**, sachant qu'on observe au cours de cette ultime étape un dégagement gazeux important.

10.c) Quelle était l'utilité de la séquence de transformations réalisées au paragraphe 9. ?

10.d) Identifier la transformation clé qui fixe la stéréochimie du clovène en précisant à quelle étape on pourrait former un autre diastéréoisomère du clovène.

* *
*